

Considerações sobre os produtos de hidratação em argamassas históricas

Fernando Pacheco Torgal ^{1, †}

*Universidade do Minho, Unidade de Investigação C-TAC
4800 Guimarães, Portugal*

Said Jalali ²

*Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
4800 Guimarães, Portugal*

ABSTRACT

A grande maioria das descrições sobre as argamassas históricas, refere-se à importância da adição de pozolanas naturais (cinzas vulcânicas) e pozolanas artificiais (telhas e tijolos de barro cozido moídos), na obtenção de argamassas com elevada resistência quer em termos mecânicos quer mesmo em relação à acção da água. Essas descrições são contudo omissas no que respeita aos mecanismos de reacção, que possam explicar essa mesma resistência, sendo também omissas relativamente à presença zeólitos na composição daquelas argamassas. O presente artigo apresenta uma revisão do estado da arte relativamente aos produtos de hidratação das argamassas históricas e nele se tecem algumas considerações sobre a influência dos mesmos na durabilidade daqueles materiais.

1.INTRODUÇÃO

As questões ligadas á durabilidade, à composição e aos produtos de hidratação das argamassas históricas, continuam a ser nos dias de hoje objecto de discussão a nível científico.

Se por um lado tem vindo a ser feitas algumas descobertas nestes domínios, com a recente utilização de equipamentos de análise com maior precisão. Como seja por exemplo o microscópio electrónico, o qual tem permitido corrigir alguns factos dados como adquiridos, relacionados com a composição das argamassas antigas, tradicionalmente obtidos por métodos químicos. Vários autores (Callebaut et al., 2000; Elsen et al., 2004; Schouenber et al., 1993; Sandstrom & Malinovski, 2005) referem ter obtido rácios ligante/agregado mais elevados do que o valor clássico 1:3 referido nas obras de Vitruvius (Adam, 1984), sabendo-se agora que esse elevado valor do rácio agregado/ligante se deve a partículas de ligante que foram na altura consideradas como agregados, já por outro lado não existem certezas

^{1, †} Doutor em Engenharia Civil (f.pachecotorgal@gmail.com)

² Professor Associado com Agregação

absolutas sobre a composição destes materiais, sobre a sua durabilidade, nem menos ainda sobre a natureza dos seus produtos de hidratação.

Aliás, a questão da durabilidade das argamassas antigas surge normalmente associada à questão da fraca durabilidade do ligante mais utilizado nos últimos 100 anos, o cimento portland, discute-se por isso ainda hoje, porque motivo este material se degrada tão rapidamente quando comparado com as argamassas que foram capazes de resistir de há milhares de anos atrás até aos nossos dias.

Até porque se os ligantes obtidos pela mistura de cal e pozolanas (composição que a maioria dos autores atribuem às argamassas históricas), são mais porosos e menos resistentes que os ligantes de base portland, é no mínimo paradoxal que por outro lado apresentem uma durabilidade superior.

São de facto inúmeros os exemplos de deterioração precoce de estruturas de betão armado, executadas com cimento Portland. Mehta (1991) refere um caso de deterioração de estacas 12 anos após a sua construção e também um caso de um túnel no Dubai que concluído em 1975, teve de ser completamente reparado em 1986. Gjorv (1984) indica um estudo sobre pontes construídas na Noruega após 1970 em que 25% apresentavam deterioração por corrosão de armaduras. Já Miguel (2000) salienta o facto de 40% das 600.000 existentes nos Estados Unidos apresentarem problemas de corrosão, estimando-se a sua reparação em cerca de 50.000 milhões de dólares.

É inegável que as estruturas de betão armado construídas com cimento portland têm na sua durabilidade o seu “calcanhar de Aquiles”. Como refere Flaga (2000) a sua vida útil prevista era de 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e actualmente é já somente de 50 anos. Como também reconhecia Sousa Coutinho na sua conhecida obra, *"..a sua elevada alcalinidade torna-o um material instável...pelo que a sua duração não será muito longa.."*.

Por oposição, são frequentemente referidos casos de construções antigas que chegaram até aos nossos dias, sendo esse um sinal inequívoco da sua durabilidade. Malinowsky (1979), após estudos em construções antigas as quais tinham sido reparadas com betões à base de cimento portland, observou que este material se apresentava degradado ao fim de apenas 10 anos, o que evidencia a sua fraca durabilidade quando comparada com a dos ligantes das construções antigas.

Vários autores (Shi & Day, 1993; Baronio & Binda, 1997; Sabir et al., 2001), com investigação no domínio da reactividade pozolânica referem a extraordinária durabilidade de argamassas à base de pozolanas e cal, contudo nenhum destes autores avança qualquer tipo de hipótese que explique essa durabilidade, muito menos sobre a natureza dos produtos de hidratação destes materiais.

Mais recentemente, outros autores enfatizam a questão da adição das pozolanas á cal como a explicação mais pertinente para a durabilidade dos ligantes romanos, embora não explorem de forma suficiente este assunto (Varela & Vieira, 2005).

Já Alvarez et al. (2005), recorrendo á obra de Vitruvius descreve mais pormenorizadamente as diversas formulações usadas pelos romanos, como o Opus cementicium, Coccio pisto ou o Opus Signinum e contudo também estes autores não abordam em momento algum a composição daqueles ligantes, que pudesse permitir um estudo mais aprofundado da questão.

O objectivo do presente estudo, é por isso o de proceder a uma revisão crítica acerca dos produtos de hidratação das argamassas históricas numa tentativa de suscitar explicações para a sua durabilidade.

2. INVESTIGAÇÕES SOBRE ARGAMASSAS HISTÓRICAS

Roy & Langton (1989) referem que as argilas calcinadas moídas e misturadas com cal constituíram o primeiro ligante hidráulico feito pelo homem. O uso de argamassas á base de cal remonta até ao 6º milénio A.C. Um pavimento com argamassa de cal descoberto no Leste da Turquia foi datado entre 12000 e 5000 A.C. Argamassas de cal utilizadas para construção de abrigos de pescadores foram descobertas na zona da Sérvia-Montenegro e remontam até 5.600 A.C. (Elsen, 2006).

Também Malinowsky (1991), menciona registos de construções na zona da Galileia utilizando este tipo de ligante e que datam até mesmo ao período neolítico, 7000 anos A.C. As argamassas Romanas usadas na construção da muralha do Imperador Adriano, eram constituídas por um ligante à base de cal com materiais cerâmicos moídos (Guleç & Tulun, 1997).

Por seu lado Hazra & Krishnaswamy (1987), referem que uso destas argamassas foi usado exaustivamente na construção de aquedutos, pontes e edifícios pela civilização romana. As civilizações Grega e Bizantina também recorriam a este tipo de argamassas na construção canais, aquedutos e mesmo no revestimento de paredes de banhos, como forma de impedir o ingresso de vapor no interior destas últimas (Sbordoni-Mora, 1981; Degryse et al., 2002).

Para Lea (1970) e Bogue (1955) muitos dos monumentos que conseguiram persistir até aos nossos dias, como os arcos dos Imperadores Cláudio e Trajano em Óstia ou as pontes de Fabricus, Aemilius, Elius e Milvius representam um sinal inequívoco da durabilidade deste tipo de argamassas.

Análises sobre a microestrutura de argamassas datadas de 7000 A.C., revelam um material de elevada densidade, sendo que o seu desempenho mecânico à compressão é estimado à volta de 30 MPa (Bentur, 2002).

Muito embora a utilização de materiais pozolânicos (areia vulcânica-*harena fossicia*, telhas ou tijolos de barro moídos-*testa*, argila caolínica calcinada-*carbunculus*) nas argamassas antigas, fosse responsável pela obtenção de argamassas mais resistentes, devido à formação de compostos de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), na verdade alguns autores acreditam não ser esta a razão fundamental para a durabilidade dos ligantes milenares.

Por um lado porque segundo Palomo et al. as próprias fases do tipo CSH, são susceptíveis de ataque por sulfatos (devidos a águas do solo ou outras), que reagem com a alumina de agregados, gerando em consequência produtos de gesso, etringite ou taumasite, responsáveis pela degradação da argamassa.

Por outro lado porque em termos químicos a razão cálcio/sílica (Ca/Si) desses ligantes é consideravelmente mais baixa do que a razão observada em ligantes correntes à base de cimento portland (Tabela 1), pela utilização de materiais aluminosilicatos como constituinte principal da composição dos ligantes milenares, mas fundamentalmente porque as argamassas antigas apresentam uma quantidade significativa de metais alcalinos (sódio ou potássio).

Tabela 1 – Composição química: Ligantes antigos versus cimento portland
(Glukhovsky, 1994)

Constituinte	Ligante antigo	Cimento Portland
SiO ₂	42,0%	19,1%
Al ₂ O ₃	14,5%	4,5%
Na ₂ O, K ₂ O	4,21%	-
CaO, MgO	39,2%	61,4

Glukhovsky (1959), foi o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos templos romanos, concluindo

serem compostos por aluminosilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento portland e fases cristalinas do tipo analcite, um mineral natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes.

Também outros investigadores observaram a existência de quase 40% de zeólitos do tipo analcite na composição de argamassas descobertas em Jericó no vale do rio Jordão e em Tel-Ramad na Síria, datadas de 7000 A.C. (Contenson & Courtois, Perinet e tal., 1980; Davidovits & Courtois, 1981).

Langton & Roy (1984) e Roy & Langton (1989), analisaram argamassas romanas tendo descoberto na composição desses ligantes a presença de analcite. Campbell & Folk (1991) defendem igualmente que a durabilidade dos ligantes antigos se ficava a dever ao alto nível de compostos zeolíticos e amorfos na sua composição. Para Granizo (1998) a presença de zeólitos em diversos cimentos antigos sugere, que aqueles são a fase estável de um conversão a longo prazo, reunindo determinadas condições hidrotermais, desde as fases iniciais até à formação de materiais do tipo zeolítico.

Estas observações apontam para a possibilidade das argamassas antigas estarem na génese da formação de um novo tipo de produto de hidratação cuja durabilidade não é passível de ser explicada, à custa das fases de silicatos de cálcio hidratado (CSH), à semelhança do que acontece na reacção pozolânica e mesmo no caso da hidratação do cimento portland. Mas antes sim, por estruturas amorfas de aluminosilicatos alcalinos, as quais podem chegar a ocupar quase 40% da matriz ligante (Krivenko, 1994).

As investigações já realizadas sobre produtos de hidratação do tipo CSH apontam para a existência de várias ambiguidades sobre estes compostos. Apesar da terminologia proposta por Taylor (1972) acerca da existência de dois tipos de CSH do tipo tobermorite (tipo I e tipo II) apresentando o primeiro um rácio $\text{Ca/Si} < 1,5$ e o segundo com um rácio $\text{Ca/Si} > 1,5$, investigações recentes sobre silicatos de cálcio hidratado, contabilizam mais de 30 fases de CSH no estado cristalino (Chen e tal., 2004). Alguns autores referem que os CSH tendem a estabilizar com o tempo em CSH do tipo II, com rácios $\text{Ca/Si} > 1,5$ (Brunauer & Kantro, 1972). Relativamente à reacção pozolânica Velosa (2006) apresenta vários tipos de silicatos de cálcio obtidos para diversos tipos de pozolanas (Tabela 2), onde só pontualmente se identifica o tipo de CSH encontrado.

Tabela 2 – CSH formados a partir da reacção do hidróxido de cálcio com diversos tipos de pozolanas (Velosa, 2006)

Pozolana	Produto de reacção
Silica	CSH tipo I
Pozolana Italiana (Bacoli)	CSH
Pozolana Italiana (Segni)	CSH
Pozolana natural (Milos)	CSH
Trass	CSH
Argila calcinada	CSH
	CSH tipo I
	CSH
	CSH_2
Metacaulino	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_n$
	CSH
Cinzas volantes	CSH
Sílica de fumo	CSH
Cinzas casca de arroz	CSH tipo I
Cinzas cana de açúcar	CSH

Mesmo ao nível morfológico embora em termos gerais (Taylor, 1972), se atribua uma estrutura alveolar em forma de favos ao CSH tipo I e uma estrutura fibrosa aos CSH tipo II, alguns autores identificam CSH do tipo I como fibroso (Gleize et al., 2003; James & Rao, 1986). Investigações levadas a cabo muito recentemente em Portugal no domínio dos ligantes à base de cal e pozolanas, apontam para o carácter instável das estruturas CSH, para as quais se regista uma alteração ao longo do tempo (Figura 1) o que parece indiciar alterações muito substanciais a longo prazo.

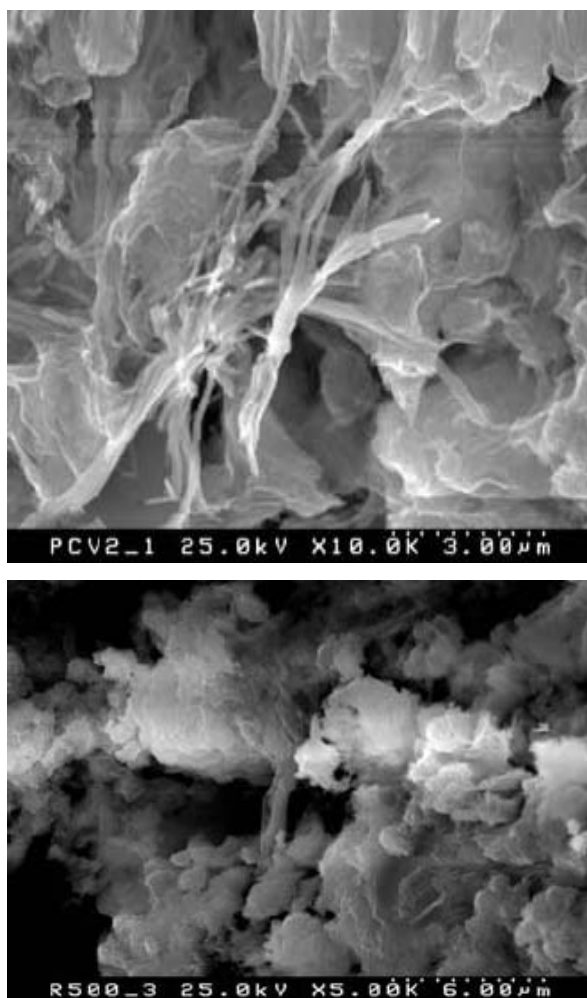


Figura 1 – Argamassas de cal e pozolanas. Na imagem superior é evidente a presença de estruturas CSH antes dos 28 dias de cura. Já na imagem inferior, a mesma argamassa com 3 anos já não possui praticamente estruturas de CSH (Velosa, 2006).

Vicat (1937) foi o primeiro a constatar que a adição de soda caustica a argilas ou xisto e a posterior calcinação da mistura, melhorava a resistência das argamassas comparativamente à simples utilização dos equivalentes pozolânicos (argila ou xisto calcinado) nas mesmas argamassas.

Mais tarde e baseando-se nas suas investigações sobre construções antigas Glukhovsky (1959) segue um procedimento semelhante misturando aluminosilicatos moídos, misturados com resíduos industriais ricos em alcalis, para desenvolver um novo ligante.

Foi contudo Davidovits (1982), que seguindo a mesma linha de investigação desenvolve ligantes obtidos pela activação com alcális de caulino e metacaulino, tendo criado

o termo “geopolímero” para designar este novo tipo de materiais. Para este autor, os geopolímeros não são mais do que uma adaptação moderna dos processos utilizados pelos Romanos e Egípcios. Após estudos sobre as pirâmides do Egito, este autor sugere mesmo a hipótese daquelas construções não utilizarem pedra natural mas antes ligantes produzidos pela mão humana. Esta posição é igualmente defendida por outros autores (Davidovits & Courtois, 1981).

Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, aquele constatou que os blocos não são de pedra calcária natural mas sim de um ligante feito a partir da mistura de calcário oriundo de gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, natrão (carbonato de sódio) e água.

Segundo as análises efectuadas as pedras naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si em camadas sedimentares, contudo nos blocos das pirâmides essas camadas são orientadas aleatoriamente, como aconteceria num ligante tradicional. Estudos mineralógicos por difracção de raios-X de amostras das várias pirâmides indicam que a calcite (CaCO_3) é a fase cristalina predominante, contudo detecta-se também na microestrutura um material amorfo composto por aluminosilicatos e um zeolito do tipo analcite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Davidovits, 1987).

Aliás em 2004 o investigador Belga G. Demortier (2004), publicou um estudo efectuado com recurso a ressonância magnética nuclear (NMR) e levado a cabo no Laboratoire d'Analyses par Reactions Nucléaires (LARN), no qual são avançados argumentos bastante sólidos em defesa da tese do Professor Davidovits. A comparação dos espectros de ressonância para a sílica e a alumina entre uma amostra da pirâmide de Quéops e uma amostra de ligante geopolimérico, revela que a primeira contém aproximadamente 15% de ligante geopolimérico. (Figura 2).

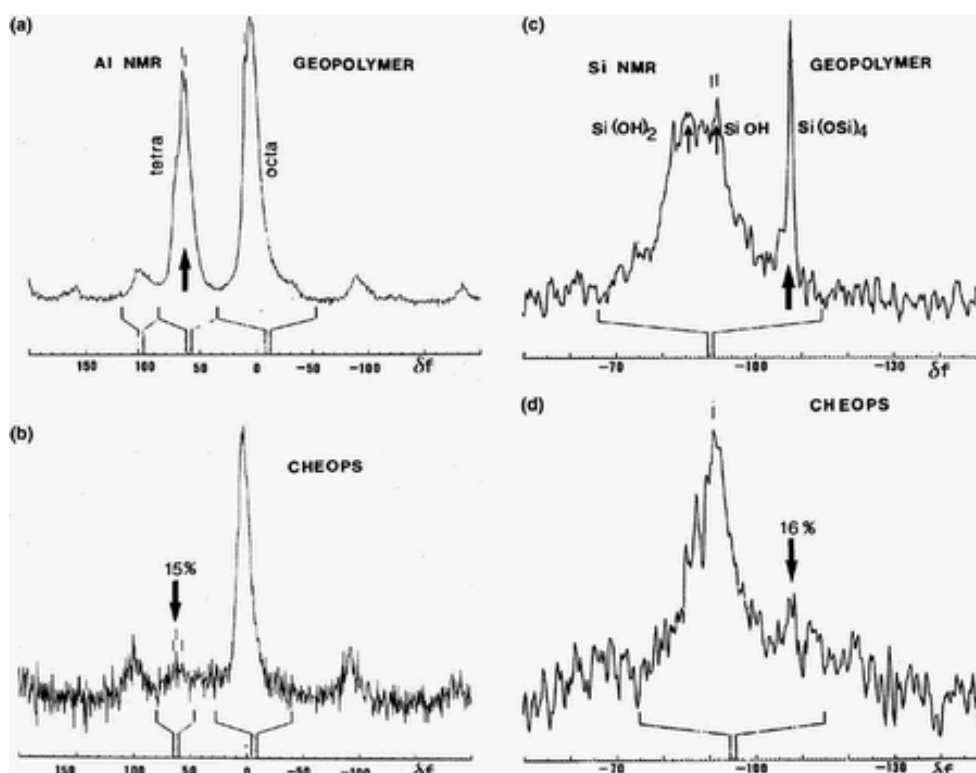


Figura 2 – Comparação de ressonância magnética nuclear Al-NMR para um ligante geopolimérico (a) e uma amostra da pirâmide de Quéops (b). Comparação de ressonância Si-NMR para um ligante geopolimérico (c) e uma amostra da pirâmide de Quéops (d) (Demortier, 2004).

É evidente na Figura 3 (Duxson et. al, 2005), a importância do parâmetro Si/Al na obtenção de uma matriz geopolimérica com uma microestrutura homogênea, o que comprova a natureza de um material cuja estrutura química é preponderante na maximização das suas potencialidades mecânicas e de durabilidade.

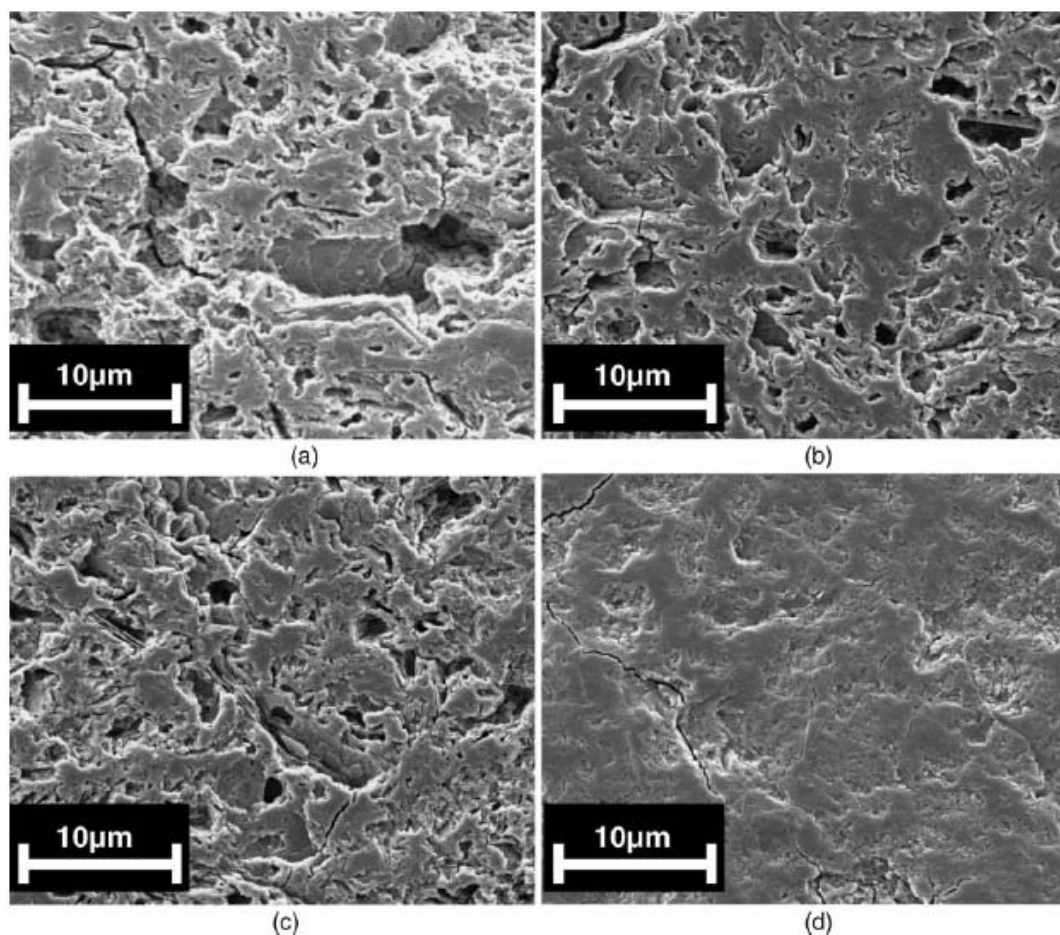


Figura 3 – Microestrutura de geopolimeros com diferentes rácios Si/Al: a) 1.45; b) 1.50; c) 1.55; d) 1.60 (Duxson et. al, 2005)

Em termos de desempenho os ligantes geopoliméricos, apresentam elevadas resistências mecânica à compressão e à flexão, logo a partir do primeiro dia de cura. Já quanto à resistência ao ataque dos ácidos, os ligantes geopoliméricos apresentam uma resistência muito elevada que é comparativamente muito superior à do cimento portland (Torgal et al. 2008).

Davidovits (1995) refere o caso de provetes imersos durante 4 semanas em solução de 5% de ácido sulfúrico, sendo que enquanto os ligantes geopoliméricos apresentavam perdas de massa de aproximadamente 7%, já os provetes de betões de cimento portland apresentavam perdas de massa de quase 95%.

Também Torgal et al. (2007) confirmaram que os ligantes activados alcalinamente apresentam boa resistência ao desgaste e ao ataque em soluções ácidas. Este desempenho permite comprovar a estabilidade deste tipo de produtos de hidratação à acção do tempo e bem assim também permite um melhor entendimento sobre a elevada durabilidade das argamassas históricas.

Na verdade, investigações recentes mostram que a presença de uma determinada quantidade de cálcio, parece induzir acréscimos de resistência nos geopolímeros, pela formação de estruturas amorfas de Ca-Al-Si. Alguns autores (Yip & Deventer, 2003)

detectaram a coexistência simultânea de gel geopolimérico e estruturas do tipo CSH (Figura 4), sugerindo que as fases de silicatos de cálcio hidratado actuam como microagregados e que a formação e funcionamento conjunto destas duas fases estará na génese da durabilidade dos ligantes utilizados na antiguidade.

Também investigações recentes dos autores, sobre produtos de hidratação em ligantes activados alcalinamente, permitem confirmar a existência de fases de silicatos de cálcio hidratados, conjuntamente com fases de aluminosilicatos alcalinos (Torgal et al.; 2008a, 2009).

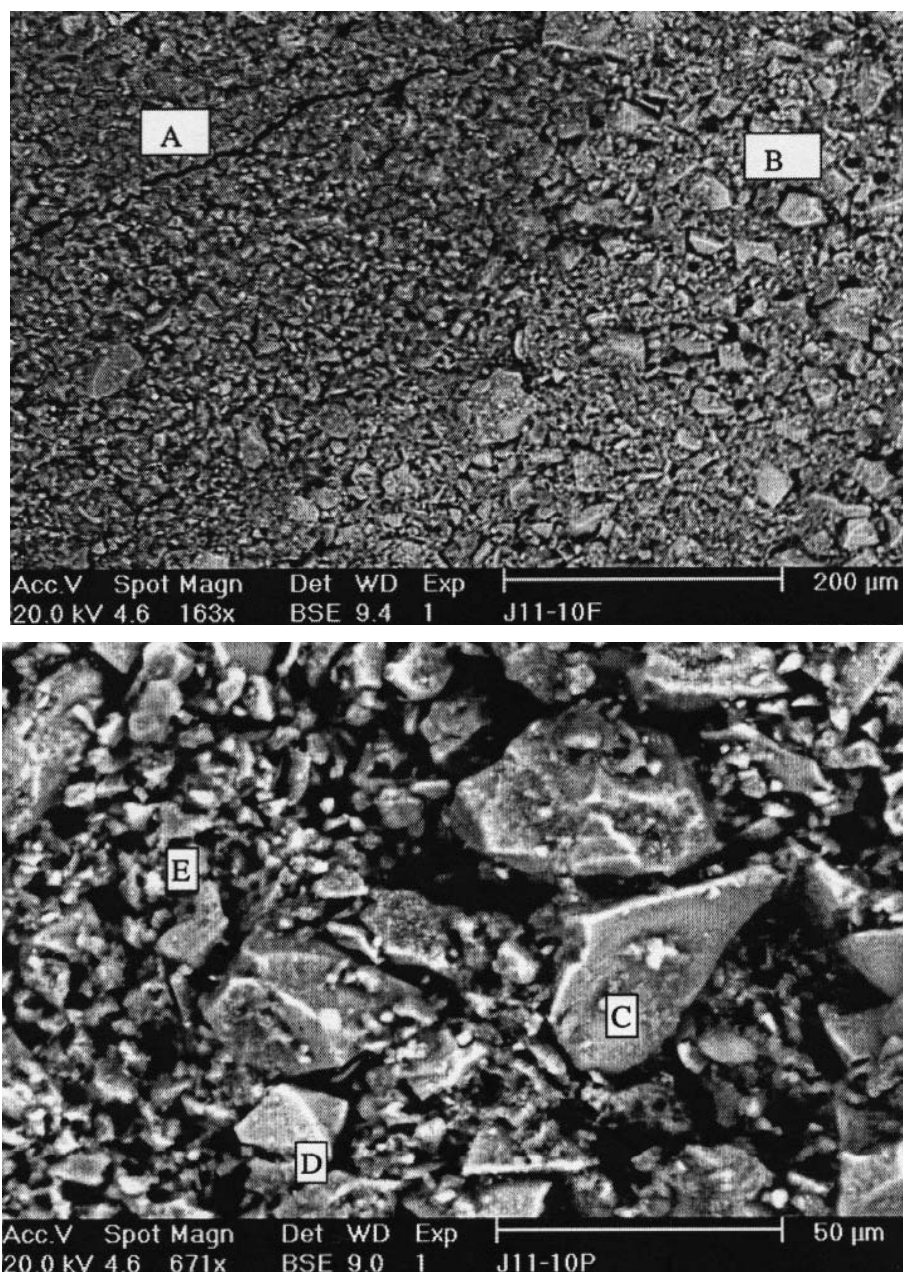


Figura 4 – Formação simultânea de gel geopolimérico (Zona A) e CSH (Zona B)
Partículas C e D(silicato de cálcio); Partícula E (aluminosilicato)
(Yip & Deventer, 2003)

3. CONCLUSÕES

Os ligantes utilizados nas construções históricas apresentam uma durabilidade notável que teve como resultado que conseguissem chegar até aos nossos dias desde há milhares de anos atrás. A explicação para esse facto dificilmente pode ser conseguida através das explicações clássicas, que se baseiam somente na utilização de ligantes à base de cal e pozolanas para atingir um estado mineralógico quase semelhante ao de uma rocha natural, porquanto estas não explicam o elevado teor de produtos de hidratação do tipo zeolítico detectados nesses ligantes.

Uma teoria mais defensável é que se apresenta no presente artigo, postula que as argamassas antigas são constituídas por fases de silicato de cálcio que coexistem com fases de aluminossilicatos alcalinos e cuja invulgar durabilidade poderá contribuir para explicar a durabilidade das argamassas históricas.

4. REFERENCIAS

Adam, J.P., La chaux, les mortiers, La construction romaine: matériaux et techniques. Picard, Paris, 60-90 (1984).

Alvarez, J.; Sequeira, C.; Costa, M. - Ensinaamentos a retirar do passado histórico das argamassas. 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa (2005)

Baronio, G.; Binda, Luigia, Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* 11, 41-46 (1997)

Bentur, A., Cementitious materials – Nine millennia and a new century: Past, present and future. *Journal of materials in civil engineering*. ASCE, 2-22 (2002)

Bogue, R. H., The chemistry of Portland cement. Reinhold Publication Corp., New York (1955)

Brunauer, S.; Kantro, D., The hydration of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate from 5 °C to 50 °C. The chemistry of cements. Academic Press, (1972)

Callebaut, K; Elsen, J.; Van Balen, K.; Viaene, W., Historical and scientific study of hydraulic mortars from the 19 th century. Proceedings of the International RILEM – workshop “Historic mortars: characteristics and tests”, Paisley, 125-132 (2000)

Campbell, D. H.; Folk, R. L., The ancient Egyptian pyramids-concrete or rock. *Concrete International* 29-44 (1991)

Chen, J.; Thomas, J.; Taylor, H.; Jennings, H., Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 1499-1519 (2004)

Contenson, H.; Courtois, L., A propos des vases de chaux. Recherches sur leur fabrication et leur origine. *Paleorient* 5, 177-182 (1979)

Davidovits, J.; Courtois, L., D.T.A. detection of intra-ceramic geopolymeric setting in archaeological ceramics and mortars. Abstracts of papers 21st Symposium on Archaeometry, p.22 New York (1981)

Davidovits, J., Inorganic polymers and methods of making them. US Patent 4349386 (1982)

Davidovits, J., Ancient and modern concretes: What is the real difference? *Concrete International* 12, 23-25 (1987)

Davidovits, J., Properties of geopolymers cements. Proceedings of the First International Conference on alkaline cements and concretes. Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev, Ukraine, 131-149 (1995)

- Degryse, P.; Elsen, J.; Waelkens, M., Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation. *Cement and Concrete Research* 21, 1457 – 1463 (2002)
- Demortier, G., PIXE, PIGE and NMR study of the masonry of the pyramid of Cheops at Giza. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 226, 98-109 (2004)
- Duxson, P.; Provis, J.; Grant, L.; Mallicoat, S. ; Kriven, W. ; Van Deventer, J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269 47-58 (2005)
- Elsen, J.; Brutsaert, A.; Deckers, M.; Brulet, R., Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium), *Materials Characterization*, 289-295 (2004)
- Elsen, J., Microscopy of historic mortars – A review. *Cement and Concrete Research*, 36 1416-1424 (2006)
- Flaga, K., Advances in materials applied in civil engineering. *Journal of Materials Processing Technology* 106, 173-183 (2000)
- Gleize, P.; Muller, A.; Roman, H., Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar. *Cement and Concrete Composite* 171-175 (2003)
- Glukhovskiy, V. D., Soil Silicates. Gostroiizdat Publish. Kiev, USSR (1959)
- Glukhovskiy, V. D., Ancient, modern and future cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev State Technical University, 1-8 (1994)
- Gjorv, O.E., Steel corrosion in concrete structures exposed to Norwegian marine environment. *ACI Concrete International*, 35-39 (1994)
- Granizo, M. L., Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes. Tesis Doctoral Universidad Autonoma de Madrid (1998)
- Guleç, A.; Tulun, A., Physico-chemical and petrographical studies of old mortars and plasters of Anatolia. *Cement and Concrete Research* 27, 227 – 234 (1997)
- Hazra, P.C.; Krishnaswamy, V.S., Natural pozzolans in India, their utility, distribution and petrography. Records of the geological survey of India 87, 675-706 (1987)
- Yip, C. K.; Deventer, S. J. S., Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science* 38, 3851-3860 (2003)
- James, J.; Rao, M.; Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research* 296-302 (1986)
- Krivenko, P., Alkaline cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes 12-45 (1994)
- Langton, C. A.; Roy, D.M., Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials: Scientific Basis For Nuclear Waste Management 26, 543-549 (1984)
- Lea, F. M. The chemistry of cement. 3rd ed., London (1970)
- Malinowsky, R., Concretes and mortars in ancient aqueducts. *Concrete International* 1 66-76 (1979)
- Malinowsky, R. Prehistory of concrete. *Concrete International* 13, 62-68 (1991)
- Mehta, P.K., Concrete in marine environment. Elsevier Science Publishers, New York USA (1991)
- Palomo, A.; Blanco-Varela, M.T.; Martinez-Ramirez, S.; Puertas, F.; Fortes, C., Historic mortars: Characterization and durability. New tendencies for research, Eduardo Torroja Institute (CSIC) Madrid (http://www.arcchip.cz/w09/w09_palomo.pdf)
- Panias, D.; Giannopoulou, I.; Perraki, T., Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301 246-254 (2007)

Perinet, G.; Contenson, H.; Courtois, L., Etude mineralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie). *Compte Rendu Acad. Sci.* 143-144 Paris (1980)

Roy, D.M.; Langton, C. A., Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in Tuff. L A- 11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory (1989)

Roy, D.M.; Langton, C. A., Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in Tuff. L A- 11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory (1989)

Rui Miguel, Ensaios para a avaliação da durabilidade do betão. Tese de Mestrado, Universidade do Minho (2000).

Sabir, B. B. ; Wild, S.; Bai, J., Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites* 23, 441- 454 (2001)

Sandstrom, E., Malinowski - Historic mortars review, Proceedings of the International RILEM – workshop “Repair mortars for historic masonry”, Delft (2005)

Sbordoni-Mora, L., Les matériaux des enduits traditionnels, Proceedings of the ICCROM Symposium “Mortars, cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings 2, Rome, 375-385 (1981)

Schouenberg, B.; Lindquist, J.; Sandstrom; H.; Sandstrom; M.; Sandin, K.; Sidmar, E. - Analysis of old lime plaster and mortar from southern Sweden, Swedish National Testing and Research Institute, SP Report 34, Boras-Sweden, (1993)

Shi, Caijun; Day, Robert, Chemical activation of blended cements made with lime and natural pozzolans. *Cement and Concrete Research* 23, 1389-1396 (1993)

Taylor, H., The chemistry of cements. Academic Press, (1972)

Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said Alkali-activated Tungsten Mine Waste mud Binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance. Alkali Activated Materials- Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.693-700. ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa (2007).

Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said, Properties and durability of alkali activated binders: a review. *Cement and concrete Research* (submetido-2008)

Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said, Alkali-activated binders: a review Part1 Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials* 22, 1305-1314 (2008a).

Torgal, F. M. Alves S. P.;Castro Gomes, J. P.;Jalali, Said, Tungsten mine waste geopolymeric binders. Preliminary hydration products. *Construction and Building Materials* 23, 200-209 (2009).

Varela, Noel; Vieira, F.S., Cimento: Uma matéria-prima essencial no fabrico de argamassas. 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa (2005)

Vicat, L.J., Mortars and cements. John Weale, Architectural Library, London, (1837)

Velosa, A. L., Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro (2006)

